

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/097354 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 27/30, C08J 7/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06161
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-143488 2002 年 5 月 17 日 (17.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堤 正幸 (TSUTSUMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 小林 久人 (KOBAYASHI, Hisato) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 河原 恵造 (KAWAHARA, Keizou) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 吉田 成人 (YOSHIDA, Shigeto) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 山口 信輔 (YAMAGUCHI, Shinsuke) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 岡本 和文 (OKAMOTO, Kazutake) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番

1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 高橋 明 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 熊谷 栄二 (KUMAGAI, Eiji) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 永良 哲廣 (NAGARA, Akinobu) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 秋友 由子 (AKITOMO, Yoshiko) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 今井 一元 (IMAI, Kazumoto) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 小田 尚伸 (ODA, Naomobu) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ORIENTED SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE-BASE FILM

(54) 発明の名称: シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム

(57) Abstract: An oriented syndiotactic polystyrene-base film composed of an oriented film made of a syndiotactic styrene polymer and an adhesion-improving layer formed from a specific water-dispersible resin on at least one surface of the oriented film, which is excellent in the tight adhesion between the oriented film and the adhesion-improving layer, the adhesion between the adhesion-improving layer and an ink layer or laminate ply applied thereon, economical efficiency, recyclability, and environmental compatibility in production. It is particularly preferable that the film be produced by applying an aqueous dispersion of a polymer on a non-oriented or uniaxially oriented film to form an adhesion-improving layer, stretching the obtained laminate uni- or bi-axially at least one time, and then heat-treating the resulting laminate.

(57) 要約: シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる延伸フィルムの少なくとも片面に、特定の水分散性の樹脂よりなる接着性改質層を積層したシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムであり、フィルムと接着性改質層との密着性が良好でインキ層やラミネート層を積層した場合の接着性に優れ、かつ経済性、リサイクル性、製造時の環境適合性の優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムである。特に接着性改質層を未延伸フィルム又は一軸延伸フィルムにポリマーの水分散体を塗布した後、次いで一軸方向または二軸方向に一回以上延伸した後、熱処理することによって形成させることが好ましい。

WO 03/097354 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム

## 技術分野

本発明はシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム、さらに詳しくは該  
5 フィルムと接着性改質層との密着性に優れ、インキ層やラミネート層を積層した  
場合の接着性に優れた包装袋用、被印刷材料などに適したシンジオタクチックポ  
リスチレン系延伸フィルムに関するものである。また、印刷性、接着性および帯  
電防止性、高速印刷時の走行性・耐切断性に優れた特に被印刷材料に適したシン  
ジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムに関するものである。

## 10 背景技術

シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは、耐熱性、電気特性、透明  
性、易引裂き性等に優れ、磁気テープ用、写真・製版用、コンデンサー用、包装  
用等、各種のフィルム用途に展開が期待されている。

延伸フィルムを包装材料として用いる場合、一般的には延伸フィルムの少なく  
15 とも片面に必要に応じて印刷層、有機高分子を塗布積層したガスバリアー層、無  
機あるいは金属を蒸着したガスバリアー層などを積層し、さらに接着剤を積層した  
上へ、ドライラミネート法や押出ラミネート法によりシーラント層などを設けた  
積層体とし、該積層体を用いて袋を作製し、それに内容物を充填後、開口部をヒ  
ートシールして、密閉包装された食品や薬品や雑貨品などを一般消費者に提供し  
20 ている。そのため、上記積層体を構成するために、延伸フィルムには印刷層やガ  
スバリアー層またはシーラント層などとの十分な接着性を得るため、コロナ処理  
等の物理処理や接着性改質層を設けることが一般的になされている。

シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの場合も、特開平 5-338089  
号公報にはフィルム表面をコロナ処理して表面張力を高くしてからアンカーコー  
25 ト剤を塗布し、その上にシーラント層を設けることが開示されている。しかし、  
コロナ放電処理の場合、処理後のフィルムが半永久帯電しやすく作業性が低下す  
る問題があり、また接着性も十分とは言えなかった。特開 2000-6330 号公報には、  
ガスバリアー層またはシーラント層との接着性を高めるために自己架橋性ポリエ

ステル系グラフト共重合体からなる接着性改質層をシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムに積層することが開示されている。しかし、接着性改質層が架橋性高分子であるため、このフィルムは再溶融押出しが困難であり、リサイクル性に問題があった。

- 5 一方、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムにコート法で滑り性や耐削れ性の向上のための改質層を設けることは、特開平 3-109453 号公報、特開平 3-109454 号公報、特開平 8-39741 号公報、特開平 8-48008 号公報などで開示されているが、用いられている改質層とフィルムとの接着性は十分とは言えなかった。特に前記した方法は、耐水ラミネート強度が低く、包装袋用として使用した時に、
- 10 ウエットな状態や高湿度な環境下での使用において、包装袋のラミネート部分に剥がれが生じ、包装した内容物が漏れたりあるいは変質したりするという課題があった。

- このように、従来検討されてきたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムでは、例えば被印刷材料として使用した場合、スクラッチ傷の発生、被覆層
- 15 からの粒子の脱落、インキの転移不良や剥離をもたらすなどの問題が十分に解消されていなかった。特に、枚葉オフセット印刷用途では、オフセット印刷方式における固有の特性である湿し水適性、枚葉で用いる際の給紙・搬送時に強い摩擦を受けること、UV硬化型インキに対する高度な密着性が要求があることなどにより、湿し水適性、易滑性、帯電防止性、インキとの接着性は不可欠な特性で
- 20 ある。

- 近年、フィルムに印刷を施す方式の一つとして枚葉UVオフセット多色刷印刷機の比率が高まり、印刷速度の高速化（1枚当り0.5秒前後の給紙速度）が進んできている。これは主に印刷機の改良、進化によるものであるが、この印刷の際にはフィルムに対して、インキとの接着性、湿し水適性、帯電防止性が必要な
- 25 ことはもちろん、さらに高速給紙時に重送せず安定した給紙が可能な易滑性が必要となる。この高速印刷に耐えられるシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは従来存在しなかった。

特に、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは易引裂き性に優れて

いる反面、耐衝撃性に劣るという問題を有しており、例えば包装用として展開した場合は、包装袋を落とした等により包装袋に強い衝撃が加わった際に包装袋の破袋が起こる、生産工程や高速印刷においてフィルムが破れ易い等の問題があり、その改善が求められていた。

- 5      上記した課題を改善する技術は見当たらないが、特開 2001-310428 号公報にシンジオタクチックポリスチレン系フィルムを多層にして、かつ熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを配合することにより、該フィルムの靱性を改善する方法が提案されている。該フィルムはプリント基板の製造工程等で用いられる離型フィルムを提供することを目的として開発されたものであった。該技術を前記した包装袋用分野に適用しても耐衝撃性の改善効果は少なく市場の要求を満たすことは出来なかった。

#### 発明の開示

- シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの場合、満足できる接着性改質層を設けることが困難であった。例えば、従来の水系塗布剤を用いる場合、該フィルム  
15      フィルムの表面が、表面エネルギーが低く結晶化度が高いなどの性質のために該フィルムと接着性改質層との十分な密着性が得られない。一方、溶剤系の塗布剤を用いることは、衛生性やリサイクル性の観点から好ましくない。

- 本発明は、フィルムと接着性改質層との接着性に優れ、インキ層やラミネート層を積層した場合の接着性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム、  
20      更には接着性、印刷性および帯電防止性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム、インキとの密着性、湿し水適性、帯電防止性に優れ、かつ高速給紙時に重送せず安定した給紙が可能な易滑性を有する高速印刷用フィルムに適したシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを提供することを目的とする。更に、前記目的に加えて経済性、リサイクル性、製造時の環境適合性の優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを提供することを  
25      目的とする。

本発明者らは、接着性改質層とフィルムとの密着性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを鋭意検討した結果、該フィルムの少なくとも片

面に、特定の樹脂よりなる接着性改質層を積層することで上記目的を達成させることができた。

すなわち本発明は、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム of の少なくとも片面に、下記 (A) ~ (H) いずれか 1 種以上の樹脂で構成された接着性改質層を積層したシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムである。

(A) 側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマー、

(B) ガラス転移点が 30℃ 以下の水分散性共重合ポリエステル、および／又は下記 1) を満足する水分散性共重合ポリエステル、

10      1) プロトン NMR で測定したケミカルシフト 1.0 ppm ~ 6.0 ppm にあるプロトンの積算値 A と 7.0 ppm ~ 9.0 ppm にあるプロトンの積算値 B から計算した  $B / (A + B)$  の比が、0.07 ~ 0.25 である。

(C) 水溶性及び／または水分散性のポリウレタン系樹脂、

(D) 水溶性及び／または水分散性のポリアミド系樹脂、

15      (E) 水分散性のポリアクリロニトリル系樹脂、

(F) 水分散性のエチレンとビニルエステルの共重合系樹脂、

(G) 水分散性の変性ポリオレフィン系樹脂、

(H) 水分散性のイソブチレン単位、マレイン酸単位および n-ブチルアクリレート単位からなる共重合樹脂。

20      また本発明は、前記接着性改質層にポリスチレンスルホン酸塩を主成分とする高分子型帯電防止剤を含有した接着性、印刷性および帯電防止性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムである。

また本発明は、前記接着性改質層のもう一方のフィルム面に粒子および／またはワックスを含む易滑性改質層が積層することによって、接着性、印刷性、帯電防止性に優れ、かつ高速給紙時に安定した給紙が可能な易滑性を有する被印刷用フィルムに適したシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムである。

また本発明は、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムが、シンジオタクチックポリスチレン系重合体 100 重量部に対して、スチレン-ブタジエン

ースチレンブロック共重合体（S B S）、スチレンーイソプレンースチレンーブロック共重合体（S I S）および／又はそれらの水素添加体（S E B SおよびS E P S）から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性エラストマーを3～30重量部を含有することを特徴とする前記接着性改質層が積層された前記特長に加え更に  
5 生産工程や高速印刷においてフィルム破れのトラブルが少ないシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

（シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体）

本発明に用いるシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下シン  
10 ジオタクチックポリスチレン系重合体ともいう）としては、シンジオタクチック構造として側鎖のフェニル基又は置換フェニル基が核磁気共鳴法により定量されるタクティシティがダイアッド（構成単位が2個）で85%以上、ペンタッド（構成単位が5個）で50%以上のシンジオタクチック構造であるポリスチレン、ポリ  
15 （p-、m-またはo-メチルスチレン）、ポリ（2,4-、2,5-、3,4-または3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）などのポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-クロロスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-ブロモスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-フルオロスチレン）、ポリ（o-メチル-p-フルオロスチレン）などのポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（p-、m-またはo-クロロメチルスチレン）などのポリ（ハロゲン置換アルキルスチレン）、ポリ（p-、  
20 m-またはo-メトキシスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-エトキシスチレン）などのポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（p-、m-またはo-カルボキシメチルスチレン）などのポリ（カルボキシアルキルスチレン）、ポリ（p-ビニルベンジルプロピル）などのポリ（アルキルエーテルスチレン）、ポリ（p-トリメチルシリルスチレン）などのポリ（アルキルシリルスチレン）、さらにはポリ（ビニルベンジルジメトキシホスファイド）などが挙げられる。特にシンジオタクチックポリス  
25 チレンが好適である。

本発明に用いるシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、必ずしも単一化合物である必要はなく、アタクチック構造やアイソタクチック構造のポ

リスチレン系重合体との混合物や、共重合体およびそれらの混合物でもよいが、少なくとも 40 重量%以上はシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体から成るものである。

また、本発明に用いるシンジオタクチックポリスチレン系重合体は、重量平均  
5 分子量が 10,000 以上、さらに好ましくは 50,000 以上である。重量平均分子量が 10,000 未満のものでは、強伸度特性や耐熱性に優れた二軸延伸フィルムを得ることができない。重量平均分子量の上限については特に限定されるものではないが、1500,000 以上では押出機の負荷の増加、延伸張力の増加に伴う破断の発生などが生じるため好ましくない。

10 本発明に用いるシンジオタクチックポリスチレン系重合体には、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の各種添加剤、例えば滑剤、顔料、熱安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐衝撃性改良剤等が添加されていてもよい。

滑剤としては、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリナイトなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属塩または有機  
15 ポリマーからなる粒子などのシンジオタクチックポリスチレン系ポリマーに対し不活性な粒子が挙げられる。上記滑剤のいずれか一種を単独に用いても二種以上を併用してもよい。

本発明においては、包装袋として使用した場合の破袋防止や生産工程、加工工程でのフィルム破れの防止のため、シンジオタクチックポリスチレン系重合体 1  
20 0 0 重量部に対して、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（S B S）、スチレンーイソプレンーブロック共重合体（S I S）およびそれらの水素添加体（S E B S および S E P S）から選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性エラストマー 3 ～ 3 0 重量部を配合した配合物を主成分とした組成物を用いることが好ましい実施態様である。

25 本発明に用いられる熱可塑性エラストマーは、前記した構造のものであれば組成比や分子量は限定なく任意である。1 種であっても 2 種以上を併用しても構わない。該熱可塑性エラストマーの配合量は、3 重量部未満では耐衝撃性向上効果が低下するので好ましくない。逆に、3 0 重量部を越えた場合は、フィルムの耐



熱性や透明性が低下するので好ましくない。

(シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの製造)

本発明のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは、公知の方法で製造することが出来る。例えば、ダイスからシンジオタクチックポリスチレン系重合体をフィルム状に熔融押出し冷却固化して得た未延伸フィルムを、縦延伸および横延伸を順に行う逐次二軸延伸方法が適用できる。この他に、横・縦逐次二軸延伸法、縦・横・縦逐次延伸法、縦・縦・横逐次延伸法等の逐次延伸方法、縦延伸および横延伸を同時に行う同時二軸延伸方法などを採用することができ、要求される強度や寸法安定性などの諸特性に応じて延伸方法を選択できる。縦一軸延伸法、横一軸延伸法による一軸延伸フィルムでも構わない。延伸装置としては、ロール延伸機、テンター延伸機、インフレーション延伸機などを用いることができる。また、延伸後のフィルムは、熱固定処理、縦弛緩処理、横弛緩処理などの熱処理を行なうことが、熱寸法安定性および接着性などが向上する点で好ましい。

本発明における接着性改質層および／又は易滑性改質層をシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムに設ける方法としては、限定されず任意であるが、水系塗布液として未延伸フィルム又は一軸延伸フィルムに塗布・乾燥した後、次いで一軸方向又は二軸方向に一回以上延伸した後、熱処理する方法（インラインコート法）が挙げられる。また、延伸・熱処理を実施したフィルムにインライン又はオフラインで水系の塗布液を塗布・乾燥しても構わない。インラインコート法は、安価に製造可能な他に、フィルムと接着性改質層の密着性が向上する点でも好ましい。

本発明における接着性改質層および易滑性改質層を設けるコート方式としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式、ダイコート方式など通常用いられている方法を適用することができる。

本発明における接着性改質層および易滑性改質層の厚みは特に限定されないが、乾燥後の厚みが0.05～1.0 $\mu$ mであるのが好ましく、より好ましくは0.

0.7 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.09 ~ 0.3  $\mu\text{m}$ である。

本発明における接着性改質層および易滑性改質層の形成に用いる塗液中には、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機潤滑剤を含有させてもよい。

5 (接着性改質層を構成する樹脂)

本発明は、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの少なくとも片面に、下記 (A) ~ (E) いずれか1種以上の樹脂で構成された接着性・印刷性改質層を積層した易接着・易印刷シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムである。特に (A)、(B)、(C) が接着性、印刷性、耐水ラミネート強度、帯電防止性、リサイクル性の全性能が優れている点で好ましい。

その中でも、(A) が特に好ましい。

本発明で得られるシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムは、ラミネート強度および/又は耐水ラミネート強度が50 gf / 15 mm以上であることが好ましい実施態様である。70 gf / 15 mm以上がより好ましく、90 gf / 15 mm以上が特に好ましい。ラミネート強度が50 gf / 15 mm未満では、包装袋として用いた時に包装袋のラミネート部分に剥がれを生じ、包装した内容物が漏れたりあるいは変質したりするので好ましくない。

本発明に用いる (A) ~ (E) の樹脂について詳細に説明する。

20 (A) 側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマー

側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーは、水または水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、または界面活性剤などを含む塗布液に可溶あるいは分散可能なポリマーを意味し、例えば、側鎖に親水性基を導入することで水分散性が発現する。親水性基としては、 $-\text{CO}_2\text{M}$  基、 $-\text{SO}_3\text{M}$  基 (Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  などが挙げられる。

本発明における芳香環を有するモノマーの例としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、

2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、などが挙げられる。

本発明におけるアクリル系モノマーの例としては、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートあるいは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルアミノメタクリレート等の官能基含有モノマー等が挙げられる。該モノマーは単独であっても2種以上を併用しても構わない。特に、水への分散性を向上させたり、あるいはラミネート用の接着剤との密着性を向上させる効果を向上させる効果を付与する目的で前記した官能基含有モノマーを含有した多種のモノマーを併用するのが好ましい実施態様である。

また、(A)の樹脂は、前記の芳香環を有するモノマーよりなる成分とアクリル系モノマーよりなる成分を主構成成分とした水分散性共重合ポリマーよりなり、該ポリマー中の芳香環を有するモノマーよりなる成分の割合が重量比で0.15～0.85であるのが好ましい実施態様である。0.2～0.8がより好ましい。上記範囲にすることによりシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムと接着性改質層との密着性や耐水ラミネート強度が著しく向上する。

#### (B) 水分散性共重合ポリエステル

本発明の水分散性共重合ポリエステルにおける水分散性とは、水の割合が20重量%以上である水系塗布液中に可溶あるいは分散可能なポリエステルの意味する。水系塗布液の主成分は、例えば、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤又は界面活性剤などを含む水などである。直鎖型ポリエステルの水分散性は、例えば、ポリエステルの主鎖に親水性基を導入することで発現する。親水性基としては、 $-NH_2$ 基、 $-OH$ 基、 $-CO_2M$ 基、 $-SO_3M$ 基（Mは水素、周期表第I、II、III族元素、アンモニウムなどのカチオンを示す）などが挙げられる。

本発明に用いる水分散性共重合ポリエステルの1つは、ガラス転移温度が30℃以下であることが必要である。より好ましくは10℃以下である。ガラス転移温度30℃以下である水分散性共重合ポリエステルを用いることにより、シン

ジオタクチックポリスチレン系フィルムと接着性改質層との密着性が著しく向上する。

本発明に用いるもう1つの水分散性共重合ポリエステルは、下記(1)を満足する水分散性共重合ポリエステルで構成される。

- 5 (1) プロトンNMRで測定したケミカルシフト1.0 ppm~6.0 ppmにあるプロトンの積算値Aと7.0 ppm~9.0 ppmにあるプロトンの積算値Bから計算した $B/(A+B)$ の比が、0.07~0.25である。 $B/(A+B)$ の比が、0.07~0.25の場合、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムと接着性改質層との密着性が著しく向上する。 $B/(A+B)$ の比が0.07  
10 以上である必要があるのは、シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの高度な規則性から生じる特異な疎水性表面と水分散ポリマー鎖中のメチレン鎖とが、親和性を発現する効果によるものと思われる。

一方、 $B/(A+B)$ の比が0.25未満である必要があるのは、接着性改質層自体の凝集力が小さくなりすぎるためと考えられる。

- 15 (C) 水溶性及び／又は水分散性のポリウレタン系樹脂

- 本発明における水溶性および／又は水分散性のポリウレタン系樹脂とは、水又は水を主成分としてアルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、又は界面活性剤などを含む水系塗布液に可溶あるいは分散可能なポリウレタン系樹脂を意味し、  
例えば、主鎖や側鎖に親水性基を導入することで水分散性が発現する。親水性基  
20 としては、 $-CO_2M$ 基、 $-SO_3M$ 基（Mは水素、周期表第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ族元素、アンモニウムなどのカチオンを示す）、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、塩基性窒素基、ポリアルキレングリコール基などが挙げられる。例えば、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸およびポリアルキレングリコール等の親水性基を含有したジアミンやジオールを共重合する方法等が挙げられる。特に水分散性のポリウレタン系樹脂が耐水ラミネー  
25 ト強度が優れており、好ましい。

- (D) 水溶性及び／又は水分散性のポリアミド系樹脂

水溶性および／又は水分散性のポリアミド系樹脂とは、水又は水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、または界面活性剤などを含む塗

布液に可溶あるいは分散可能なポリアミド系樹脂を意味する。特に水分散性のポリアミド系樹脂が耐水ラミネート強度が優れており、好ましい。例えば、ポリアミドの主鎖や側鎖に親水性基を導入することで水分散性が発現される。親水性基としては、 $-CO_2M$  基、 $-SO_3M$  基（ $M$  は水素、周期表第 I、II、III 族元素、アンモニウムなどのカチオンを示す）、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、塩基性窒素基、ポリアルキレングリコール基などが挙げられる。例えば、塩基性窒素を含有するジアミンやジカルボン酸あるいはポリアルキレングリコール鎖を有するジアミンやジカルボン酸等よりなる親水性基を有する単量体を共重合しポリアミド系樹脂の主鎖に親水性を付与する方法、およびカルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基およびアルキレングリコール鎖等を側鎖に導入し親水性を付与する方法および両者を併用する方法等が挙げられる。前記した塩基性窒素を含有するジアミンやジカルボン酸を共重合した共重合ポリアミド系樹脂としては、例えば特開昭 55-783 号公報に開示されているものが、ポリアルキレングリコール鎖を有するジアミンやジカルボン酸等よりなる親水性基を有する単量体を共重合した共重合ポリアミド系樹脂としては、特開平 11-166121 号公報に開示されたものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### (E) 水分散性のポリアクリロニトリル系樹脂

水分散性のポリアクリロニトリル系樹脂とは、水又は水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、または界面活性剤などを含む塗布液に分散可能なポリアクリロニトリル系樹脂を意味し、例えば、主鎖や側鎖に親水性基を導入することで水分散性が発現する。親水性基としては、 $-CO_2M$  基、 $-SO_3M$  基（ $M$  は水素、周期表第 I、II、III 族元素、アンモニウムなどのカチオンを示す）、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、塩基性窒素基、ポリアルキレングリコール基などが挙げられる。

本発明に用いられるポリアクリロニトリル系樹脂は、水分散性能を有すれば限定なく任意であるが、ニトリル基以外の極性基を含むものが好ましい。該極性基としては、限定されないが、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボニル基、1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基、4 級アミノ基、アンモニウム基、リン酸エステル基、水酸基、メルカプト基、エーテル基、エステ

ル基、スルホニル基、硫酸エステル基等が挙げられる。特に、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、アンモニウム基等のイオン性基を含むものが好ましい。また、50重量%以下であればエチレン系不飽和化合物を共重合しても構わない。

5 (F) 水分散性のエチレンとビニルエステルの共重合系樹脂

水分散性のエチレンとビニルエステルの共重合系樹脂とは、エチレン単位とビニルエステル単位を含む共重合体である。該ビニルエステル単位としては、例えば、酢酸ビニル、酪酸ビニル、イソノナン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のアルキル酸ビニルエステル等が挙げられる。ビニルエステル単位として、2種以上  
10 上のビニルエステル単位を用いても良い。ビニルエステル単位の中でも、酢酸ビニルが好適である。10モル%以下であればアクリル酸誘導体や塩化ビニル等の極性モノマーを共重合しても構わない。

前記したビニルエステルの共重合系樹脂の水分散体の製造法も限定なく任意であるが乳化重合法で行うのが好適である。例えば、特開平11-71434号公報や特開  
15 2002-348339号公報等に記載されている方法等が好適であるが限定はされない。

(G) 水分散性の変性ポリオレフィン系樹脂

水分散性の変性ポリオレフィン系樹脂とは、水分散性を有したポリオレフィン系樹脂であれば限定されず任意であるが、例えば、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸およびポリアルキレングリコール等の親水性基をポリオレフィン骨格の  
20 重合体に導入して水分散性を付与したものが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂のポリオレフィン骨格はエチレン、プロピレンおよびブテン等のオレフィンモノマーの単一重合体およびこれらのモノマーからなる共重合体よりなるポリオレフィン系樹脂やエチレンとアクリル酸等の極性モノマーとの共重合体よりなるアイオノマー樹脂等をあげることができる。

25 (H) イソブチレン単位、マレイン酸単位およびn-ブチルアクリレート単位からなる共重合樹脂

イソブチレン単位、マレイン酸単位およびn-ブチルアクリレート単位からなる共重合樹脂とは、上記した三元共重合体よりなりアルカリ水に可溶な共重合樹

脂である。その組成や製造方法は限定されないが特開平 5- 1 12615 号公報に開示されている方法が好適である。

上記の三元共重合体はその酸無水物結合部分をアンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリで加水分解すればこれらのアルカリ水溶液に可溶となる。

5 (水系塗布液)

本発明においては、(A)～(H)の水溶性および／又は水分散性の樹脂を含む水系塗布液を接着性改質層形成に用いる。

(A)～(H)の樹脂を水に分散や溶解させるため、塗布液がフィルムに濡れ易くするために水系塗布液に溶剤を混合することができる。用いる溶剤としては、極性の高い溶剤が挙げられる。すなわち、水分散性ポリマー成分を膨潤、分散、あるいは溶解する溶剤である。このような溶剤として具体的には、炭素数が 1～5 であるアルコール、エステル系、ケトン系、アミド系溶剤などを挙げることができる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、  
10 t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、などが挙げられる。エステル系、ケトン系、アミド系溶剤として具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは組み合わせて混合溶剤として使用することができる。また、水溶性や水分散性を向上するために酸やアルカリ成分を添加し水系溶媒の PH 調整をすることも好ましい実施態様である。さらに、水分散性を向上させるために、水にアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキルエーテルスルホン酸ソーダなどの界面活性剤や脂肪酸、脂肪酸塩、水酸化リチウム、水酸化カリウム、  
15 水酸化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、などを含有させても良い。

(接着性改質層に配合する高分子型帯電防止剤)

接着性改質層には必要に応じて、ポリスチレンスルホン酸塩のような分子内にスルホン酸塩基成分を含有するスチレン系樹脂を高分子型帯電防止剤として配合

し、帯電防止性を付与する事ができる。この高分子型帯電防止剤の特徴は、そのスルホン酸成分の親水性の高さにある。分子内にスルホン酸塩基成分を含有するスチレン系樹脂としては、ポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのホモポリマー、アクリル酸  
5 エステルまたはメタクリル酸エステルなどのアクリル系単量体とスチレンスルホン酸単量体との共重合体などが挙げられる。

本発明に用いるポリスチレンスルホン酸塩の分子量は 1000～150000、好ましくは 10000～70000 が好ましい。分子量が 1000 以下になると塗膜の耐水性が得られなくなり、150000 以上になると、前記した水分散性の共重合ポリマーとの均一混  
10 合が困難になる。

本発明における接着性改質層中における前記の高分子型帯電防止剤の含有量は 5～60 重量%である。高分子型帯電防止剤が 5 重量%を下回ると帯電防止効果が発生しにくくなり、60 重量%を上回ると基材への密着力や膜強度、耐溶剤性の性能が不十分になり、例えば、オフセット印刷に用いた時に湿し水性（水負け  
15 性）が悪くなり、かすれ、にじみのトラブルを生じてしまう。

本発明においては、接着性改質層の表面抵抗値が、25℃、60RH%で  $1 \times 10^{12} \Omega / \square$  以下が好ましい実施態様である。表面抵抗値が  $1 \times 10^{12} \Omega / \square$  を超えた場合はフィルムが帯電し易く、本発明のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを用いて印刷やラミネート等の加工を行う時に該フィルムが帯電  
20 し加工操作性等に悪影響を及ぼす。また接着性改質層の水の接触角が 40 度以上が好ましい実施態様である。水との接触角は耐水性を考慮すると、好ましくは 60 度以上がよい。水との接触角が 40 度以下ではオフセット印刷湿し水適性（水負け性）が悪くなり、かすれ、にじみのトラブルを生じてしまう。

（易滑性改質層）

25 高速給紙性の優れた被印刷フィルムとして使用する場合などにおいては、前記した接着性改質層のもう一方のフィルム面に粒子および／又はワックスを含む易滑性改質層を積層することが好ましい。該易滑性改質層としては、(a) 共重合ポリエステル樹脂、(b) スルホン酸塩基を有する化合物、(c) 平均粒子径が 1.0～5



、0  $\mu$ mの粒子、および(d) 高分子系ワックス、を含む組成物からなることが好ましい実施態様である。

前記の(a) 共重合ポリエステル樹脂は、水溶性あるいは水分散性の共重合ポリエステルである。少なくとも1種のジカルボン酸成分と少なくとも1種のジオール成分およびそれらのエステル形成成分を構成単位とする共重合ポリエステル重縮合物であり、一般的に使用されている共重合ポリエステル樹脂でもかまわないが、基本骨格が水に分散または溶解しない本質的に水不要性であるポリエステル樹脂に親水性成分をグラフト重合し水分散性を付与した共重合ポリエステル樹脂であっても構わない。

10 (a) 共重合ポリエステル樹脂の構成成分であるジカルボン酸成分としては、例えば、(1) テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、(2) コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、(3) 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、(4) マレイン酸、フマル酸、テトラ  
15 ヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸を挙げることができる。なかでも、テレフタル酸およびイソフタル酸が好ましく、その他少量であれば他のジカルボン酸を加えてもよい。

(a) 共重合ポリエステル樹脂のもう一方の構成成分であるジオール成分として  
20 は、例えば、(1) エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、(2) 1, 4-シクロヘキサンジメタールなどの脂環族ジオール、(3) 4, 4'-ビス(ヒドロキシエチル) ビスフェノールAなどの芳香族ジオール、さらにビ  
25 ス(ポリオキシエチレングリコール) ビスフェノールエーテルを挙げることができる。なかでも、エチレングリコールおよびジエチレングリコールが最も好ましく、その他少量のジオール成分を用いてもよい。

前記ジカルボン酸成分の他に、(a) 共重合ポリエステル樹脂には水分散性を付与

させるために、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を1~10モル%の範囲で  
用することが好ましく、その他、スルホテレフタル酸、4-スルホイソフタル酸  
、4-スルホナフタレン-2,6ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)  
イソフタル酸などを用いることができる。

- 5 (a) 共重合ポリエステル樹脂の易滑性改質層中の含有量は、30~95重量%の  
範囲が好ましい。30重量%未満の場合には膜強度が不足し、摩擦などの外力が  
加わった際に膜の脱落が生じ易くなる。さらに、粒子の脱落が生じ易くなる。ま  
た、95重量%を越える場合は膜としての強度は向上するが、帯電防止性能、滑  
り性などの目的とする性能が発現しにくくなる。好ましくは50~90重量%で  
10 ある。

- 前記した(b)スルホン酸塩基を有する化合物は、帯電防止性を付与する目的で使  
用する化合物であり、例えば、スルホン酸塩基を有する不飽和単量体（例えば、  
ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホ  
ン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸アンモニウム、メタクリルスルホン酸カリウ  
15 ム、スチレンスルホン酸リチウムなど）の1種以上の重合体からなる高分子型帯  
電防止剤や、 $R-SO_3X$  {ここで、Rはアルキル基、アリール基、またはアル  
キル基を有する芳香族基を、Xは金属イオン（例えば、Li、Na、Kなどのカ  
チオン）、アンモニウムイオン、アミンイオン、リン酸エステルイオンを示す} で  
示される低分子型帯電防止剤やその2量体などが挙げられるが、耐熱性に優れた  
20 スルホン酸塩基を有し、帯電防止性が発現する機能を有していれば、前記化合物  
に限定されるものではない。

高分子型帯電防止剤としては、例えば、接着性改質層に配合するポリスチレン  
スルホン酸塩を主成分とする高分子化合物と同様のものが挙げられる。

- 低分子型帯電防止剤としては、アルキルスルホン酸塩、例えば、ペンタンスル  
25 ホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸リチウ  
ム、オクタンスルホン酸カリウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウムが挙げら  
れる。また、アリールスルホン酸塩、例えば、ベンジルスルホン酸ナトリウム、  
トルイルスルホン酸ナトリウム、ナフチルスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

さらに、アルキル基を有する芳香族スルホン酸塩、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの炭素数8～20のアルキルベンゼンスルホン酸金属塩（例えば、Li塩、K塩、Na塩）、炭素数8～20のアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、炭素数8～20のアルキルフェニールエーテルジスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

本発明で用いる (b) スルホン酸塩基を有する化合物の易滑性改質層中の含有量は、高分子型帯電防止剤の場合は、5～50%重量が好ましく、特に好ましくは10～30重量%である。低分子型帯電防止剤の場合は、0.5～15重量%が好ましく、特に好ましくは2～10重量%である。前記低分子化合物および高分子化合物を混合して使用してもかまわない。(2) スルホン酸塩基を有する化合物の易滑性被覆層中の含有量が少なすぎると、易滑性改質層の表面固有抵抗値は大きくなる。易滑性改質層の表面固有抵抗値は23℃、50%RHの条件で $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ を超えると高速印刷機での給紙性が悪化する。(b) スルホン酸塩基を有する化合物の含有量が多すぎると、裏移りや粒子脱落による印刷面への汚染が生じやすくなる。

本発明に用いる (c) 平均粒子径が1～5  $\mu\text{m}$ の粒子としては、市販の無機粒子および/又は有機粒子を使用することができる。平均粒子径は、より好ましくは1～3  $\mu\text{m}$ の範囲である。無機粒子としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナなどの微粒子が挙げられ、有機粒子としては、例えば、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エステル系樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に粒子径のバラツキが少なく、耐熱性が高い粒子が好ましく、架橋ポリスチレン系球状粒子、ベンゾグアナミン系球状粒子、架橋アクリル系球状粒子、シリコーン系球状粒子が好ましい。

また、易滑性改質層における前記粒子の含有量は、0.3～10重量%、好ましくは0.7～5重量%である。平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ 未満または粒子含有量が0.3重量%未満であると、易滑性改質層表面に適度な凹凸が形成されにくくなる。その結果、枚葉フィルムとした際に、フィルム間に空気層が溜まりにくく、加重

解放直後の摩擦を低減することができず、印刷速度を上げることが困難となる。平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えたり、粒子含有量が10重量%以上であると、フィルムのヘイズが高くなり、透明性の悪化、または粒子脱落により、印刷面の汚れ、印刷品位の問題、機台の汚染などが発生する。

- 5      本発明に用いる (d) 高分子系ワックス成分は、透明性を阻害しないものであれば特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用可能である。例えば、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、脂肪酸系ワックスが挙げられる。これらワックス成分の重量平均分子量は1000~10000が好ましく、より好ましくは1500~6000の範囲である。分子量が1000未満の場合には、被覆層の内部
- 10      から表面へのしみ出しにより、印刷面への転移汚染が生じやすく、インキ密着力に悪影響を与える。分子量が10000を超える場合には、滑り性の改善効果が不十分になる。

- 易滑性改質層における (d) 高分子系ワックス成分の含有量は、1~10重量%、好ましくは2~8重量%である。易滑性改質層における (d) 高分子系ワックス成分
- 15      の含有量が1重量%未満の場合は、十分に摩擦係数を下げることができず、印刷速度が速くなると給紙性などが悪化し、高速印刷ができなくなる。易滑性改質層におけるワックス成分の樹脂成分に対する含有量が10重量%を越える場合は、ワックス成分の脱落により、印刷面への汚染、さらには透明性、ヘイズの悪化を招く。

- 20      本発明における易滑性改質層の滑り性改良効果は、(1)両面の改質層中に含有する平均粒子径 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒子に起因する表面凹凸によるフィルム間での空気保持効果、(2)易滑性被覆層に含有されるスルホン酸金属塩による静電気密着防止効果、(3)さらに易滑性被覆層に含有される高分子系ワックス成分による静
- 25      摩擦係数の低下によりもたらされる。これら3つの効果がすべて揃わないと、断裁したフィルムが静止状態から動き始めた時の滑らかさの不足、枚葉状に棒積みした状態からの搬送性、給紙時の噛み込み安定性に劣り、印刷速度を高めることができない。

本発明においては、易接着性改質層のフィルム面と易滑性改質層のフィルム面

の静摩擦係数および動摩擦係数がともに0.5以下であることが好ましい。両摩擦係数のいずれかが0.5を超える状態では、滑り性が不十分であり、枚葉印刷機での給紙時に搬送不良を生じる。

### 発明を実施するための最良の形態

5

#### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例中で示される特性は、以下の方法で測定・評価したものである。

#### (1) フィルムと接着性改質層との密着性評価

10 次を示すテープ剥離試験によりシンジオタクチックポリスチレン系フィルムと接着性改質層との密着性を評価した。

ガラス板に50mm×60mmサイズの両面テープ（日東電材（株）製No. 535A）を貼付け、その上に、接着性改質層が積層されたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを塗布面を上方にして貼付けた。次に、幅24mm、  
15 長さ100mmのセロファン粘着テープ（ニチバン（株）製CT-24）の約半分を接着性改質層の面に貼付け、厚さ2mm、幅30mm、長さ100mmのポリテトラフルオロエチレン製板を折り曲げた曲面部分でセロファン粘着テープの貼付けた部分を押しつけ密着させた後、手で90度方向にセロファン粘着テープを急速剥離し、剥離箇所を目視で観察し、接着層が剥離しなかった場合を○、剥  
20 離した場合を×として、接着性改質層とシンジオタクチックポリスチレン系フィルムとの密着性の良否を判断した。

#### (2) 印刷性の評価

次を示す評価方法に従い、シンジオタクチックポリスチレン系フィルムの印刷性（インキの濡れ性と密着性）を評価した。

##### 25 1) グラビアインキ

A-4サイズ（210mm×297mm）の試験片を準備し、その試験片の接着性改質面側にグラビアインキ（東洋インキ製造（株）製NEWファインR39藍）を乾燥後厚み3μmとなるように塗布し、90℃、120秒間乾燥した。なお、

試験用グラビアインキは、市販のグラビアインキを希釈溶剤（東洋インキ製造（株）製NF102）で希釈し、粘度調製したものをを用いた。グラビアインキの粘度は、  
#3ザーンカップを用いて測定し、粘度17秒となるように粘度調製した。以上の  
評価で、インキのはじきのないものを○、はじきのあるものを×とした。更に  
5 インキ層の密着性を（1）と同様の剥離試験によって評価した。剥離しないものを○、剥離するものを×とした。

2）紫外線（UV）硬化型インキ、酸化重合型インキ、溶剤型インキ

UV硬化型インキ（株式会社セイコーアドバンス製、UVA710 ブラック）  
を接着性改質層面にテトロン・スクリーン（#300メッシュ）によって印刷し  
10 た後に、500mJ/cm<sup>2</sup>でUV露光した。

酸化型重合インキ（十条化工株式会社製、黒）を希釈溶剤（十条加工株式会社製、テトロン（R））をインキ：希釈溶剤＝4：1で希釈し、接着性改質層面にテトロン・スクリーン（#250メッシュ）によって印刷した後、24時間放置した。

溶剤型インキ（東洋インキ社製、TSP-400G）を用い、フィルムの接着  
15 性改質層面にRIテスターで印刷し、24時間放置乾燥し、上記方法にしたがって評価した。また、他の溶剤型インキ（十條インキ社製、テトロン（R））を用い、積層フィルムの接着性改質層面に#250のスクリーン印刷後24時間放置乾燥した。

ついでそれぞれのインキ層に対し、カッターナイフにより2mm角100マスの  
20 のクロスカット面を入れ、その上にセロファン粘着テープ（ニチバン株式会社製、CT-24）を気泡が入らないように貼りつけ、さらにその上を厚さ2mm、幅30mm、長さ100mmのポリテトラフルオロエチレン製板を折り曲げた曲面部分でこすって十分に密着させる。その後、上記インキ面のセロファン粘着テープが密着されていない前後の両端部を手で押さえ、90°方向に急速に剥離した。

25 剥離後のインキ面を観察し、100個のマス目におけるインキ残留率（マス目の一部分でも剥がれたものも剥がれた個数として扱う）を以下の4段階の基準で接着性を評価し、◎及び○を合格とした。なお、本発明でいう易接着性とは、上記評価を行った際にインキ残留率が90%以上を有するものと定義する。

◎：残留率100%（全く剥離しない）

○：残留率90%以上100%未満（実用上問題なく使用できる）

△：残留率70%以上90%未満（接着性が若干弱く、実用上問題が発生する可能性有り）

5     ×：残留率70%未満（接着性不良）

（3）ラミネート強度、耐水ラミネート強度

試料フィルムの接着性改質層面にポリウレタン系接着剤（東洋モートン社製TM590）と硬化剤（東洋モートン社製CAT56）を100：16の割合で配合した配合物を塗布後、線状低密度ポリエチレンフィルム（L-LDPEフィルム：東洋紡績社製、L6102）40 $\mu$ mをドライラミネートし、40℃の環境下で3日間エージングを行いラミネートフィルムとした。上記方法で得られたラミネートフィルムをラミネートフィルムの縦方向に15mm×150mm長のカットサンプルを作り、接着面の界面だしを行い、ラミネート強度（90度剥離）を測定した。耐水ラミネート強度は、接着面の界面だしを行い、ついで室温で水に5時間浸漬した後、水中に浸漬した状態でラミネート強度（90度剥離）を測定した値とした。剥離強度測定は以下の条件で行った。測定装置：引張試験機（東洋ボールドウィン社製、テンシロンUTM II型）、試料幅：15mm、引張速度：200mm/分。

（4）水分散性共重合ポリエステルのガラス転移温度

20     まず、清澄なアセトンで洗浄し乾燥したガーゼを準備し、そのガーゼにアセトンをつけフィルムの接着性改質層をこすり取った。そのガーゼから下記条件でソックスレー抽出し、接着性改良層を分離・乾固した試料を下記条件でDSC測定し、ガラス転移温度T<sub>g</sub>をJIS K 7121に準拠して求めた。

（ソックスレー抽出条件）

25     溶媒；   アセトン、                   湯浴温度；   95℃

（DSC測定条件）

装置名；   MacScience 社製 DSC3100、   パン；   アルミパン（非気密型）

試料重量；   4mg、                   昇温開始温度；   -100℃

昇温速度 ; 20℃/min. 雰囲気 ; アルゴン

(5) 水分散性共重合ポリエステルのプロトンNMR測定

- まず、ガーゼをソクスレー抽出器を用い湯浴温度 95℃のもと清澄なアセトンで十分洗浄した後乾燥し、そのガーゼに微量のアセトンを付けフィルムの接着性改質層をこすり取った。そのガーゼからソクスレー抽出器を用い湯浴温度 95℃アセトンのもと接着性改良層を抽出した後、アセトンを蒸発させ乾固した試料 1 mg を下記条件でプロトンNMR測定した。

(測定条件)

- 装置 : 核磁気共鳴装置 (BRUKER製AVANCE 500)  
10 測定溶媒 : 重水素化クロロホルム/トリフルオロ酢酸 = 9/1 (v/v)  
 $^1\text{H}$ 共鳴周波数 : 500 MHz、 積算回数 : 512回  
測定温度 : 室温

(6) 表面抵抗値

- フィルムサンプルを 23℃、65%RHの雰囲気下で24時間放置後、その雰囲気下でハイレスターIP (三菱油化(株)製)を用い、印加電圧500Vにて表面固有抵抗値 ( $\Omega/\square$ ) を接着性改質層面について測定した。

(7) 水の接触角

- 協和界面科学(株)製接触角計CA-X型を使用し、25℃、60RH%条件下で、接着性改質層面にイオン交換水を約0.05cc滴下、30秒後の接触角を測定した。

(8) 静摩擦係数 $\mu_s$ および動摩擦係数 $\mu_d$

- JIS C 2151に準拠し、下記条件により評価した。  
平板用試験片 : 幅130mm、長さ250mmで易滑性改質層面を使用  
そり用試験片 : 幅120mm、長さ120mmで接着性改質層面を使用  
25 測定雰囲気 : 23℃、50%RH、 そり重量 : 200g  
試験速度 : 150mm/分

(9) 耐水性値

フィルムの接着性改質層面に、オフセットインキ(ティーアンドケイ東華社製、



ベストキュア161)をRIテスター(明製作所製、RI-3)により転写させた。次いで、積層フィルムを送り速度5m/分で走行させながら、高圧水銀灯を用いて照射エネルギー200mJ/cm<sup>2</sup>、照射距離15cmの条件下で、厚み1μmのインキ層を形成させた。

- 5 得られたフィルムを水の入ったオートクレーブ(トミー精工社製、SR-240)にいれ、120℃で1時間加圧ボイル処理した。ボイル処理後、オートクレーブを常圧に戻し、オートクレーブ内から積層フィルムを取り出した。積層フィルム表面に付着した水を取り除き、常温で12時間放置した。

- ボイル処理後の積層フィルムのインキ層の密着力をフィルムをJISK 5  
10 400の8.5.1記載に準じた試験方法で求めた。具体的には、隙間間隔2mmのカッターガイドを用いて、基材フィルムに達する100個のマス目状の切り傷をつける。次いで、セロファン粘着テープ(ニチバン社製、405番、24mm幅)をマス目状の切り傷面に貼り付け、さらにその上を厚さ2mm、幅30mm、長さ100mmのポリテトラフルオロエチレン製板を折り曲げた曲面部分で  
15 こすって十分に密着させる。その後、垂直にセロファン粘着テープをフィルムから引き剥がして、フィルムから剥がれたマス目の数を目視で数え、下記の式から密着性を求める。なお、マス目の中で部分的に剥離しているものも剥離しているものと見なしカウントした。

$$\text{密着性}(\%) = (1 - \text{剥がれたマス目の数} / 100) \times 100$$

- 20 下記の基準でランク分けをする。

◎: 100%、○: 99~96%、△: 95~80%、×: 79~0%

#### (10) 湿し水適性

- 溶剤型オフセット印刷インキ(東洋インキ社製、TSP-400G)を用い、  
フィルムの接着性改質層面にRIテスターで印刷する際、インキ展色前のフィルム  
25 ム印刷面を、スポイドを用いてイオン交換水を0.2ml、0.4ml、0.6ml滴下して湿らせたモルトンローラーで圧着した後、インキを展色、インキの転移不良の有無を確認した。

#### (11) 給紙安定性

枚葉オフセット印刷機（ハイデルベルグ社製、スピードマスター、8色刷り機）を用いて、寸法が菊全判（636×939mm）サイズの枚葉フィルムを積み重ね、印刷速度を低速時（4,000枚／時間）および高速時（8,000枚／時間）で給紙、印刷させた際の給紙安定性を評価した。

5 (12) 印刷品位

給紙安定性評価で用いた印刷サンプルの印刷外観を目視で判定した。この際、印刷面からではなく、裏側からフィルムを通して外観を目視判定した。判定基準は次の通りである。

・クリアー感：印刷した図柄が、基材フィルムや塗布層に遮られることなく  
10 鮮明に見えること。

・印刷適性：印刷インキの転移不良による、色むらやヌケが生じないこと

(13) 引張り衝撃強度

フィルムの縦方向に100mm、横方向に10mmの大きさになるように切り出して測定用サンプルを作製した。東洋精機製作所製UNIVERSAL IMPACT TESTERを用い、次の方法により測定した。測定サンプルの一方  
15 をクロスヘッド、他方をハンマーに取り付け、空振りした際のフルスケールを10kgfとし、持ち上げ角度135(度)からアームを振り落とし、指針が停止した位置の角度を読み取った。この角度と下記の式より、引張り衝撃強度(K)を算出した。各サンプルにつき8回測定し、最低値と最高値を削除し残った6回の  
20 測定値の平均値を用いた。

$$K = E \times 9.807 \times 10^{-2} / (T \times W)$$

K ; 引張り衝撃強度 (J/mm<sup>2</sup>)

$$E = 0.7071 \times WR + WR \cos \beta$$

T ; サンプル厚み (mm)

25 W ; サンプル幅 (mm)

E ; 仕事量 (kgf×cm)

WR ; 5.8579 (kgf×cm)

β ; 測定角度(度)

(シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの作製)

平均粒径  $2\ \mu\text{m}$  の架橋ポリスチレン微粒子を滑剤としてシンジオタクチックポリスチレン (重量平均分子量  $300,000$ )  $100$  重量% に対して  $2.0$  重量% 添加したポリマーチップと滑剤の添加されていないポリマーチップを重量比で  $1$  対  $9$  の割合で混合した後、乾燥し、 $295^\circ\text{C}$  で熔融し、 $500\ \mu\text{m}$  のリップギャップの T ダイから押し出し、 $40^\circ\text{C}$  の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、 $240\ \mu\text{m}$  の非晶質の未延伸シートを得た。

該非晶質の未延伸シートをまずロールにより  $98^\circ\text{C}$  に予熱し、表面温度  $750^\circ\text{C}$  の赤外線加熱ヒーターを 4 本使用さらに加熱し、フィルム温度  $140^\circ\text{C}$  で縦方向に  $3.3$  倍延伸し、さらに  $120^\circ\text{C}$  のロールで縦方向に  $1.2$  倍延伸し、ついで  $150^\circ\text{C}$  のセラミックロールと  $40^\circ\text{C}$  の金属ロールの間で  $12\%$  縦弛緩処理を行い、ついで所定の塗布液をダイコーター方式で塗布し、 $70^\circ\text{C}$  の熱風で乾燥し、さらにテンターでフィルムを  $110^\circ\text{C}$  に予熱し、横方向に延伸温度  $120^\circ\text{C}$  で  $3.5$  倍延伸し、 $265^\circ\text{C}$  で  $10$  秒熱固定した。その後、 $230^\circ\text{C}$  で  $5\%$  横弛緩処理し、さらに  $220^\circ\text{C}$  のセラミックロールと  $40^\circ\text{C}$  の金属ロールの間で  $3\%$  縦弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは  $20\ \mu\text{m}$  の二軸延伸シンジオタクチックポリスチレンフィルムを得た。最終的なコート剤塗布量は  $0.1\ \text{g}/\text{m}^2$  であった。得られた該シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの評価結果は、それぞれ表に示した。

#### 20 (実施例 1 A)

接着性改質層形成用の塗布液として、スチレン-アクリル系水分散性ポリマー液 (サカティンクス社製、銘柄: VBP101、固形分濃度:  $35 \pm 5$  重量% (カタログ値)) を、純水で  $10 \sim 20$  重量% に希釈したものを用いた。

#### (比較例 1)

25 実施例 1 A において塗布液を塗らず、接着性改質層のないシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを得た。

#### (実施例 2 A)

接着性改質層形成用の塗布液として、スチレン、メチルメタクリレート、ブチ

ルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主構成成分とするランダム共重合体よりなるポリマーの水分散体を純水で10～20重量%に希釈したものをを用いた。該ポリマー中のスチレンの割合は重量比で0.48であった。

5 (実施例3A)

接着性改質層形成用塗布液として、ポリスチレン鎖にメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主構成成分とするアクリル系モノマーをグラフト重合したポリマーの水分散体を純水で10～20重量%に希釈したものをを用いた。該ポリマー中のスチレンの割合は重量比で0.48であった。

(実施例4A)

接着性改質層形成用の塗布液として、ポリスチレン鎖とメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主構成成分とする連鎖とのブロック重合体よりなるポリマーの水分散体を純水で10～20重量%に希釈したものをを用いた。該ポリマー中のスチレンの割合は重量比で0.48であった。

(実施例5A、6A、7A、8A、9A)

接着性改質層形成用の塗布液として、スチレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主構成成分とするランダム共重合体よりなるポリマーの水分散体を用いた。該ポリマー中のスチレンよりなる成分の割合は重量比でそれぞれ0.25、0.45、0.65、0.90、0.10であった。

(実施例1B、2B)、(比較例2、3)

接着性改質層形成用の塗布液として、それぞれガラス転移温度 $-7^{\circ}\text{C}$ の水分散型共重合ポリエステル(東洋紡績(株)製バイロナルMD-1930)、ガラス転移温度 $-17^{\circ}\text{C}$ の水分散型共重合ポリエステル(東洋紡績(株)製バイロナルMD-1985)、ガラス転移温度 $70^{\circ}\text{C}$ の水分散型共重合ポリエステル(東洋紡績(株)製バイロナルMD-1200)、ガラス転移温度 $79^{\circ}\text{C}$ の水分散型共

重合ポリエステル（東洋紡績（株）製バイロナルMD-1500）を、固形分濃度10%になるように水：イソプロピルアルコール＝9：1（重量比）で希釈したものを用了。

（実施例3B、4B）、（比較例4、5）

- 5 接着性改質層形成用の塗布液として、それぞれ下記のモル比の共重合ポリエステル300重量部とn-ブチルセロソルブ140重量部とを容器内で150～170℃で約3時間攪拌して、均一な溶液とし、80℃に降温したこの溶液に攪拌しながら水560重量部を除々に添加し固形分濃度30重量%の乳白色の水分散体を得た。この水分散体を更に、固形分濃度10重量%になるように水：イソプロピルアルコール＝9：1（重量比）で希釈したものを用了。
- 10

表1

共重合組成 (モル比)	ジカルボン酸成分				ジオール成分		
	テレフタル酸	イソフタル酸	アジピン酸	スルホイソフタル酸Na	エチレングリコール	ジエチレングリコール	ネオペンチルグリコール
実施例3B	55	0	44	2	50	50	0
実施例4B	50	0	44	6	60	0	40
比較例3B	47	47	0	6	60	0	40
比較例4B	48	31	15	6	60	0	40

（実施例1C、2C）

- 15 接着性改質層形成用の塗布液として、それぞれ末端イソシアネート基を親水性基でブロックした水溶性ポリウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製、エストロン）、および大日本インキ化学工業（株）製のポリウレタン系樹脂の水分散体であるAP-30を固形分で9重量%含むものを用了。

（実施例1C）

- 20 接着性改質層形成用塗布液として、末端イソシアネート基を親水性基でブロッ

クした水溶性ポリウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製、エストロン）を希釈して固形分濃度 9 重量%のものを用いた。

（実施例 1 D）

5 接着性改質層形成用の塗布液として、 $\epsilon$ -カプロラクタム／セバシン酸／両末端にアミノプロピル基を導入した分子量 600 のポリエチレングリコールをそれぞれ 56 モル%、22 モル%、および 22 モル%よりなるポリアミド系樹脂の固形分濃度 8 重量%の水分散液を用いた。

（実施例 2 D、3 D）

10 接着性改質層形成用の塗布液として、ポリアミド系樹脂の共重合組成が、それぞれ N-ビス（アミノエチル）メチルアミン／アジピン酸／ $\epsilon$ -カプロラクタム = 25 / 25 / 50（モル%）および N-ビス（アミノエチル）エチルアミン／両末端にアミノプロピル基を導入した分子量 600 のポリエチレングリコール／ヘキサメチレンジアミン／アジピン酸／セバシン酸 = 15 / 35 / 50 / 85 / 15（モル%）である実施例 1 D と同様のポリアミド系樹脂の水分散液を用いた。

15 （実施例 1 E）

接着性改質層形成用の塗布液として、アクリロニトリル 440 重量部、アクリル酸メチル 50 重量部、P-スチレンスルホン酸ソーダ 16 重量部および水 1181 重量部をオートクレーブ内に仕込み、さらに重合開始剤としてジ t e r t -ブチルパーオキサイドを単量体全量に対して 0.5 重量%添加した後、密閉し、  
20 次いで攪拌下において 130℃の温度にて 23 分間重合しポリアクリロニトリル系樹脂エマルジョンを得、次いで、樹脂濃度が 10 重量%になるように水／イソプロパノール = 95 / 5（重量比）で希釈したものを用いた。

（実施例 2 E）

25 接着性改質層形成用の塗布液として、ポリアクリロニトリル系樹脂組成をアクリロニトリル／ブチルメタアクリレート／アクリル酸／P-スチレンスルホン酸ソーダ = 85 / 7 / 5 / 3（重量比）に変更する以外は、実施例 1 E と同様にし得たものを用いた。

（実施例 1 F）

接着性改質層形成用の塗布液として、それぞれ住化ケムテックス（株）製のエチレン-酢酸ビニル系水分散体であるスミカフレックス S-401、および住化ケムテックス（株）製のエチレン-酢酸ビニル系水分散体であるスミカフレックス S-951（特殊エステル共重合体）の固形分濃度 10 重量%よりなる塗布液を用いた。

（実施例 1 G、2 G）

接着性改質層形成用の塗布液として、それぞれ三井化学（株）製のアイオノマーベースの変性ポリオレフィン系樹脂水分散体であるケミパール S-120、三井化学（株）製のポリエチレンベースの変性ポリオレフィン系樹脂水分散体であるケミパール M-200、および東邦化学工業（株）製のポリエチレンベースの変性ポリオレフィン系樹脂水分散体であるハイテック S-3121 の固形分濃度 10 重量%よりなる塗布液を用いた。

（実施例 1 H）

接着性改質層形成用の塗布液として、クラレ（株）製のイソブチレン単位、マレイン酸単位および n-ブチルアクリレート単位からなる共重合樹脂のアルカリ水溶液であるクラレイソバン-10（固形分量 10 重量%）よりなる塗布液を用いた。

（実施例 1 H）

接着性改質層形成用の塗布液として、クラレ（株）製クラレイソバン-10 と東洋紡績（株）製の水分散系ポリエステル樹脂である MD-1200 を固形分で当重量比で配合した固形分濃度 10 重量%よりなる塗布液を用いた。

（実施例 10 A）

接着性改質層形成用の塗布液として、スチレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよび 2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主構成成分とするランダム共重合ポリマー（スチレンよりなる成分の割合は共重合体に 1 に対して重量比で 0.25）よりなる水分散性共重合ポリマーおよびポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩、分子量 70,000（日本 NSC（株）製）を固形分重量比で 70/30 で混合し、全樹脂固形濃度が 5 重量%、溶媒が水/イソプロ

ピルアルコール＝60／40重量比となるよう調整した塗布液を用いた。

(実施例11A、12A)

接着性改質層形成用の塗布液として、スチレンよりなる成分の割合を重量比でそれぞれ0.45および0.65に変更する以外は、実施例10Aと同様となるよう調整した塗布液を用いた。

(実施例13A)

接着性改質層形成用の塗布液として、実施例10Aに用いた塗布液のポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩、分子量70,000をポリスチレンスルホン酸リチウム塩、分子量10,000（日本NSC（株）製）に変えた以外は、実施例10Aと同様となるよう調整した塗布液を用いた。

(比較例6)

ポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩単独組成とする以外は、実施例10Aと同様となるよう調整した塗布液を用いた。

(実施例14A)

接着性改質層形成用の塗布液としては、実施例10Aと同じ塗布液を用いた。易滑性改質層形成用の塗布液としては、イオン交換水とイソプルピルアルコールの混合溶媒（重量比：60／40）に、全固形分濃度が5重量％となるように、水分散性ポリエステル系共重合体（東洋紡績社製、バイロナルMD-16）と、スルホン酸金属塩としてドデシルジフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウム（松本油脂社製、アニオン系帯電防止剤）、高分子系ワックス剤としてポリエチレン系エマルジョンワックス（東邦化学社製）、粒子として平均粒径2.2μmのスチレンーベンゾグアナミン系球状有機粒子（日本触媒工業社製）、平均粒径0.04μmのコロイダルシリカ（日産化学社製）をそれぞれ固形分重量比で50／2.5／2.5／0.5／5になるよう混合した塗布液を用いた。

(実施例15A、16A)

接着性改質層形成用の塗布液としては、それぞれ実施例11A、12Aと同じ塗布液を用いた。易滑性改質層形成用の塗布液としては、両実施例ともに実施例14Aと同じ塗布液を用いた。



## (実施例 17A)

接着性改質層形成用の塗布液としては、実施例 10A と同じ塗布液を用いた。  
易滑性改質層形成用の塗布液としては、水分散性ポリエステル系共重合体（東洋紡績社製、バイロナール MD-16）／ドデシルジフェニルオキサリジンホルム酸ナトリウム（松本油脂社製、アニオン系帯電防止剤）／ポリエチレン系エマルジョンワックス（東邦化学社製）／平均粒径  $2.2\ \mu\text{m}$  のスチレンーベンゾグアナミン系球状有機粒子（日本触媒社製）／平均粒径  $0.04\ \mu\text{m}$  のコロイダルシリカ（日産化学社製）をそれぞれ固形分重量比で 50／5／2.5／0.5／5 の固形分濃度 5 重量％の塗布液を用いた。

## 10 (比較例 1)

易滑性改質層形成用の塗布液として、実施例 14A において配合した高分子系ワックスを用いなかったこと以外は、実施例 14A と同じものを用いた。

## (比較例 2)

易滑性改質層のみ形成。

## 15 (比較例 3 = 実施例 10A)

実施例 14A において、易滑性改質層の形成を取り止めた。

## (比較例 4 = 比較例 1)

## (実施例 18A)

実施例 2A において、フィルム原料として平均粒径  $2\ \mu\text{m}$  の架橋ポリスチレン  
20 粒子を滑剤として 0.2 重量％含むシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量 300,000）100 重量部に対して熱可塑性エラストマーとしてスチレン含有量が 40 重量％のスチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）10 重量部を混合した後、乾燥したものを用いた以外は、実施例 2A と同様にしてシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムを得た。

## 25 (実施例 19A、20A、21A)

熱可塑性エラストマーとして、それぞれスチレンーイソプレーンスチレンー  
ブロック共重合体（SIS）10 重量部、スチレンーブタジエーンスチレンブ  
ロック共重合体の水素添加体（SEBS）12 重量部、スチレンーイソプレーン  
スチレンーブロック共重合体の水素添加体（SEPS）を 15 重量部を配合するよ  
30 うに変更する以外は、実施例 18A と同様にしてシンジオタクチックポリスチレ

ン系延伸フィルムを得た。

表 2

	接着性 改質層	接着性 改質層 との 密着性	グラビアインキ 印刷性		耐水 ラミネート 強度 (gf/15mm)	スチレン系 モノマーより なる成分の 割合(重量比)
			はじき	密着性		
実施例1A	(A)	○	○	○	未測定	不明
比較例1A	なし	×	○	×	9	—
実施例2A	(A)	○	○	○	120	0.48
実施例3A	(A)	○	○	○	100	0.48
実施例4A	(A)	○	○	○	110	0.48
実施例5A	(A)	○	○	○	120	0.25
実施例6A	(A)	○	○	○	140	0.45
実施例7A	(A)	○	○	○	150	0.65
実施例8A	(A)	○	○	×	30	0.90
実施例9A	(A)	×	○	×	15	0.10

表 3

	接着性 改質層	Tg (°C)	接着性 改質層 との 密着性	グラビアインキ 印刷性		塗布液に 用いた バイナールの 銘柄
				はじき	密着性	
実施例1B	(B)	-7	○	○	○	MD-1930
実施例2B	(B)	-17	○	○	○	MD-1985
比較例2	ポリ エステル	70	×	○	○	MD-1200
比較例3	ポリ エステル	79	×	○	○	MD-1500

表 4

	接着性 改質層	B/(A+B) の値 (-)	接着性 改質層 との 密着性	グラビアインキ 印刷性	
				はじき	密着性
実施例3B	(B)	0.16	○	○	○
実施例4B	(B)	0.17	○	○	○
比較例4	ポリ エステル	0.38	×	○	×
比較例5	ポリ エステル	0.29	×	○	×

5

表 5

	接着性 改質層	接着性 改質層 との 密着性	グラビアインキ 印刷性		耐水 ラミネート 強度 (gf/15mm)
			はじき	密着性	
実施例1C	(C)	○	○	○	90
実施例2C	(C)	○	○	○	100
実施例1D	(D)	○	○	○	100
実施例2D	(D)	○	○	○	90
実施例3D	(D)	○	○	○	110
実施例1E	(E)	○	○	○	120
実施例2E	(E)	○	○	○	130
実施例1F	(F)	○	○	○	120
実施例2F	(F)	○	○	○	135
実施例1G	(G)	○	○	○	105
実施例2G	(G)	○	○	○	95
実施例3G	(G)	○	○	○	120
実施例1H	(H)	○	○	○	110
実施例2H	(H)+ポリ エステル	○	○	○	140

表 6

	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	UV硬化 インキ 密着性	酸化重合 インキ 密着性	ラミネート 強度 (gf/15mm)
実施例 10A	$5 \times 10^{11}$	◎	◎	110
実施例 11A	$5 \times 10^{11}$	◎	◎	130
実施例 12A	$5 \times 10^{11}$	◎	◎	135
実施例 13A	$8 \times 10^{10}$	◎	◎	135
比較例6	$8 \times 10^8$	×	×	9
比較例1	$>1 \times 10^{14}$	×	×	9
実施例5A	$>1 \times 10^{14}$	◎	◎	120

## 産業上の利用可能性

以上のとおり、本発明は特許請求の範囲に記載のと通りの構成を採用することにより、フィルムと接着性改質層との密着性に優れ、インキ層やラミネート層を積層した場合の接着性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムが提供される。また、フィルム製造工程においてインラインコート法で接着性改質層を積層でき経済的である。また、できたフィルムのリサイクルも可能である。

また、湿し水適性、帯電防止性に優れ、かつ高速給紙時に重送せず安定した給紙が可能な易滑性を有する積層シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムの提供も可能である。

したがって本発明のフィルムは、包装用フィルム（特に易引き裂き包装袋）や被印刷用フィルム（特にオフセット被印刷用フィルム）として好適に使用される。

表7

	実施例 14A	実施例 15A	実施例 16A	実施例 17A	比較例 7	比較例 8	実施例 10A	比較例 1
	$\mu s(-)$	0.31	0.31	0.31	0.45	0.50	0.50	0.61
滑り性	$\mu d(-)$	0.45	0.45	0.45	0.50	0.52	0.52	0.66
表面抵抗( $\Omega/\square$ )	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$>1 \times 10^{14}$
易滑性被覆面								
UV	オフセットインキ	○	○	○	○	○	○	×
インキ	スクリーンインキ	○	○	○	○	○	○	×
密着力								
溶剤	オフセットインキ	○	○	○	○	○	○	×
インキ	スクリーンインキ	○	○	○	○	○	○	×
密着力								
耐水性値	◎	◎	◎	○	◎	×	◎	×
湿し水適性	○	○	○	○	○	×	○	×
印刷品位	○	○	○	○	○	×	○	×
給紙	高速時	○安定	○安定	○安定	×停止	×停止	×停止	×停止
安定性	低速時	○安定	○安定	○安定	×停止	×停止	×停止	×停止

表8

	熱可塑性エラストマー		塗布層の有無	引張衝撃強度 ( $j/mm^2$ )	ラミネート強度 ( $gf/15mm$ )	耐水ラミネート強度 ( $gf/15mm$ )
	種類	配合量(重量部)				
実施例 18A	SBS	10	有り	1.2	180	120
実施例 19A	SIS	10	有り	1.3	180	130
実施例 20A	SEBS	12	有り	1.5	190	120
実施例 21A	SEPS	15	有り	1.6	190	125
比較例 1	—	0	なし	0.4	9	12

## 請求の範囲

- ① シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体から成るフィルムの少なくとも片面に、下記 (A) ~ (H) いずれか 1 種以上の樹脂で構成された接着性改質層を積層したシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- 5 (A) 側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマー
- (B) ガラス転移点が 30℃以下の水分散性共重合ポリエステル、および／又は下記 (1) を満足する水分散性共重合ポリエステル、
- (1) プロトン NMR で測定したケミカルシフト 1.0 ppm ~ 6.0 ppm に
- 10 あるプロトンの積算値 A と 7.0 ppm ~ 9.0 ppm にあるプロトンの積算値 B から計算した  $B / (A + B)$  の比が、0.07 ~ 0.25 である。
- (C) 水溶性および／又は水分散性のポリウレタン系樹脂、
- (D) 水溶性および／又は水分散性のポリアミド系樹脂、
- (E) 水分散性のポリアクリロニトリル系樹脂、
- 15 (F) 水分散性のエチレンとビニルエステルの共重合系樹脂、
- (G) 水分散性の変性ポリオレフィン系樹脂、
- (H) イソブチレン単位、マレイン酸単位および n-ブチルアクリレート単位からなる共重合樹脂、
- ② (A) 側鎖に芳香環を有するモノマー及びアクリル系モノマーを共重合してなる水分散性ポリマーが、スチレン系モノマーよりなる成分とアクリル系モノマーよりなる成分を主構成成分とした水分散性共重合ポリマーよりなり、該ポリマー中のスチレン系モノマーよりなる成分の割合が重量比で 0.15 ~ 0.85 であることを特徴とする請求項 1 記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- 20 ③ ラミネート強度が 50 gf / 15 mm 以上であることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- ④ 耐水ラミネート強度が 50 gf / 15 mm 以上であることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。

- ⑤ 接着性改質層がポリスチレンスルホン酸塩を主成分とする重合体を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4 のいずれかに記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- ⑥ 塗布層の表面抵抗値が、25℃、60RH%で $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- ⑦ 接着性改質層のもう一方の面に粒子および／又はワックスを含む易滑性改質層が積層されてなることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 のいずれかに記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- 10 ⑧ 易滑性改質層が、(a) 共重合ポリエステル樹脂、(b) スルホン酸塩基を有する化合物、(c) 平均粒子径が1.0～5.0  $\mu\text{m}$ の粒子、および(d) 高分子系ワックス、を含む組成物からなることを特徴とする請求項 7 に記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- ⑨ 接着性改質層および／又は易滑性改質層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる未延伸フィルム又は一軸延伸フィルムに該被覆層を積層した後、次いで一軸方向又は二軸方向に一回以上延伸した後、熱処理することによって形成されたことを特徴とする請求項 1～8 いずれかに記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- 15 ⑩ シンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルムが、シンジオタクチックポリスチレン系重合体 100 重量部に対して、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレンーイソプレンースチレンーブロック共重合体 (SIS) および／又はそれらの水素添加体 (SEBS および SEPS) から選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性エラストマーを 3～30 重量部を含有することを特徴とする請求項 1～9 に記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- 20 ⑪ 引張り衝撃強度が0.65  $\text{J} / \text{mm}^2$ 以上であり、かつラミネート強度が50  $\text{gf} / 15 \text{mm}$ 以上であることを特徴とする請求項 10 に記載のシンジオタクチックポリスチレン系延伸フィルム。
- 25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06161

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/30, C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 444206 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 04 September, 1991 (04.09.91), Full text & JP 3-124736 A Full text; particularly, page 4, lower left column, line 12 to lower right column, line 18	1, 3, 4, 9 2, 5-8, 10, 11
X Y	JP 5-200858 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 August, 1993 (10.08.93), Claims; Par. Nos. [0010], [0011] (Family: none)	1, 3-6, 9 2, 7, 8, 10, 11
X Y	JP 2002-12837 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims; Par. Nos. [0030] to [0050], [0053] (Family: none)	1, 3, 4, 7, 9 2, 5, 6, 8, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 August, 2003 (05.08.03)	Date of mailing of the international search report 19 August, 2003 (19.08.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06161

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 772082 A (KONICA CORP.), 07 May, 1997 (07.05.97), Full text & JP 9-117985 A Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0030] to [0041], [0051] to [0063]	1-6, 9 2, 5, 6
X	JP 8-165367 A (KONICA CORP.), 25 June, 1996 (25.06.96), Claims (Family: none)	1-4, 9
Y	JP 2001-96696 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0008], [0021] to [0022], [0035] (Family: none)	7, 8
Y	EP 504522 A (CHEIL SYNTHETICS INC.), 23 September, 1992 (23.09.92), Full text & JP 4-277532 A	7, 8
Y	JP 11-268117 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; Par. Nos. [0011] to [0015] & DE 19913419 A	10, 11
A	JP 2000-6330 A (Toyobo Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 9-68777 A (KONICA CORP.), 11 March, 1997 (11.03.97), Full text (Family: none)	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/30, C08J7/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, C08J7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 444206 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED)	1, 3, 4, 9
Y	1991.09.04, 全文 & JP 3-124736 A 全文, 特に第4頁左下欄12行~右下欄18行	2, 5-8, 10, 11
X	JP 5-200858 A (東洋紡績株式会社) 1993.	1, 3-6, 9
Y	08.10, 特許請求の範囲, 段落【0010】, 【0011】 (ファミリーなし)	2, 7, 8, 10, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-12837 A (東洋紡績株式会社) 2002. 01. 15, 特許請求の範囲, 段落【0030】～【0050】 , 【0053】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 7, 9
Y		2, 5, 6, 8, 10, 11
X	EP 772082 A (KONICA CORPORATION) 1997. 05. 07, 全文 & J P 9-117985 A, 全文, 特に特許請求の範囲, 段落【0030】～【0041】 , 【0051】～【0063】	1-6, 9
Y		2, 5, 6
X	J P 8-165367 A (コニカ株式会社) 1996. 06. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 9
Y	J P 2001-96696 A (東洋紡績株式会社) 2001. 04. 10, 特許請求の範囲, 段落【0008】 , 【0021】～【0022】 【0035】 (ファミリーなし)	7, 8
Y	EP 504522 A (CHEIL SYNTHETICS INC.) 1992. 09. 23, 全文 & J P 4-277532 A	7, 8
Y	J P 11-268117 A (出光石油化学株式会社) 1999. 10. 05, 特許請求の範囲, 段落【0011】～【0015】 & DE 19913419 A	10, 11
A	J P 2000-6330 A (東洋紡績株式会社) 2000. 01. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 9-68777 A (コニカ株式会社) 1997. 03. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-11